



(51) 国際特許分類6 C08G 65/32	A1	(11) 国際公開番号 WO99/24489  (43) 国際公開日 1999年5月20日 (20.05.99)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04441</p> <p>(22) 国際出願日 1998年10月1日 (01.10.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/310138 1997年11月12日 (12.11.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 坂野秀治(JYONO, Hideharu)[JP/JP] 〒655-0872 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6丁目31-17 三青荘 Hyogo, (JP)</p> <p>尾高英年(ODAKA, Hidetoshi)[JP/JP] 〒676-0026 兵庫県高砂市高砂町沖浜町4丁目10-36 Hyogo, (JP)</p> <p>安藤 寛(ANDO, Hiroshi)[JP/JP] 〒673-0849 兵庫県明石市茶園場町3-2 明石公園ハイタウン718 Hyogo, (JP)</p>	<p>岩切 浩(IWAKIRI, Hiroshi)[JP/JP] 〒651-2277 兵庫県神戸市西区美賀多台2丁目9-4 Hyogo, (JP)</p> <p>伊藤裕史(ITO, Hiroshi)[JP/JP] 〒676-0026 兵庫県高砂市高砂町沖浜町3丁目4-13 Hyogo, (JP)</p> <p>川久保文夫(KAWAKUBO, Fumio)[JP/JP] 〒654-0151 兵庫県神戸市須磨区北落合5丁目21-17 Hyogo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.) 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番22号 リクルート新大阪ビル4階 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54)Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF POLYETHER OLIGOMER CONTAINING REACTIVE SILICON GROUP</p> <p>(54)発明の名称 反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーの製造方法</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A process for the preparation of a polyether oligomer containing a reactive silicon group, characterized by reacting a polyether oligomer (a) which comprises a polyether backbone chain and has at least one unsaturated group represented by the general formula: (1) <math>H_2C=C(R^1)-R^2-O-</math> or (2) <math>HC(R^1)=CH-R^2-O-</math> on the side chain of the molecule or at the end thereof. In said formulas, <math>R^1</math> is a hydrocarbon group having at most 10 carbon atoms; and <math>R^2</math> is a <math>C_1-C_{20}</math> divalent organic group containing as the constituent atom at least one member selected from the group consisting of hydrogen, oxygen and nitrogen; with a compound (b) containing a reactive silicon group in the presence of a Group VIII transition metal catalyst; (c) to incorporate the reactive silicon group into the polyether oligomer (a).</p>		

## 明細書

## 反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーの製造方法

## 技術分野

- 5 本発明は、主に湿分硬化性樹脂組成物に用いられる、反応性ケイ素基を有する新規なポリエーテルオリゴマー、およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、不飽和基を含有するポリエーテルオリゴマーと、反応性ケイ素基を有する化合物とのヒドロシリル化反応により製造される、分子内に反応性ケイ素基を含有するポリエーテルオリゴマー、およびその製造方法に関する。

10

## 背景技術

- 不飽和基を有するポリエーテルオリゴマーと、反応性ケイ素基含有化合物とを、塩化白金酸等のV I I I族遷移金属触媒の存在下反応させ、反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーを製造する方法が開示されている（特公昭45-363  
15 19号、特公昭46-12154号、特公昭48-36960号、特公昭58-41291号、特公昭63-37820号）。しかしながら、不飽和基と反応性ケイ素基を有する化合物とのヒドロシリル化反応において、不飽和基としてアリル基を有するポリエーテルオリゴマーでは、副反応であるアリル基の内部転位によりプロベニル基が生成するため、不飽和基に対する反応性ケイ素基の反応収率  
20 に限界があった。この為、得られる反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーを、その主な用途である硬化性樹脂組成物に用いた場合、硬化物の強度が不十分となり、強度が必要な用途への使用が制限されていた。また、炭素数1から20の一価の有機基により置換された不飽和基を有するポリエーテルオリゴマーを用いることも開示されているが、その具体的な構造およびそれを用いた場合の製造  
25 方法、さらに得られる反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーの特徴については何ら示されていなかった。

本発明の目的は、ヒドロシリル化反応時における不飽和基の内部転位を抑制し、反応性ケイ素基の導入率の高いポリエーテルオリゴマーを得ることにある。

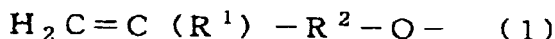
そこで本発明者らは、不飽和基に対する反応性ケイ素基の反応収率を向上させ

るべく、鋭意検討を行ったところ、驚くべきことに、ある特定の構造を有する不飽和基を有し、かつ製造が容易なポリエーテルオリゴマーを用いることにより、ヒドロシリル化反応の際の不飽和基の副反応が抑制され、不飽和基に対する反応性ケイ素基の導入率が大幅に向上した、すなわち反応性ケイ素基の導入率が平均して85%以上であるポリエーテルオリゴマーが得られることを見いだした。さらに、本発明者らは、その製造において、ある特定の配位子を有する白金触媒が、上記反応に特に有効であることも見いだした。さらに、本発明の製造方法によって得ることが初めて可能となった、各分子末端に対して反応性ケイ素基が平均して85%以上導入されたポリエーテルオリゴマーの硬化物が、これまで用いられていた反応性ケイ素基が各分子末端に対して平均して80%程度しか導入されていないポリエーテルオリゴマーの硬化物と比較して、非常に優れた物理的特性を有することを見いだした。

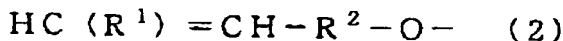
#### 発明の要約

すなわち本発明は、

(a) 1分子中に一般式(1)：

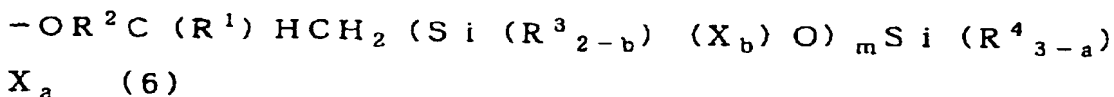


(式中 $\text{R}^1$ は炭素数10以下の炭化水素基、 $\text{R}^2$ は水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基)または一般式(2)：



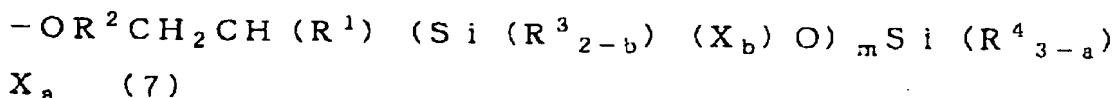
(式中 $\text{R}^1$ は炭素数10以下の炭化水素基、 $\text{R}^2$ は水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基)で示される不飽和基を側鎖または末端に少なくとも1個含有し、主鎖がポリエーテルからなるポリエーテルオリゴマーと、(b) 反応性ケイ素基含有化合物とを、(c) V I I I 族遷移金属触媒の存在下で反応させて、前記ポリエーテルオリゴマー(a)に反応性ケイ素基を導入することを特徴とする、反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーの製造方法に関する。

本発明はまた、上記製造方法により得られる、1分子中に一般式(6)：



- (式中 $\text{R}^1$ は炭素数10以下の炭化水素基、 $\text{R}^2$ は水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は同一又は異なって炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基または $(\text{R}')$ 、 $\text{SiO}-$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $\text{R}^3$ または $\text{R}^4$ が二個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで $\text{R}'$ は炭素数1から20の一価の炭化水素基であり3個の $\text{R}'$ は同一であってもよく、異なってもよい。 $\text{X}$ は水酸基または加水分解性基を示し、 $\text{X}$ が二個以上存在する時、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $a$ は0、1、2または3を、 $b$ は0、1または2を、 $m$ は0から19の整数をそれぞれ示す。また $m$ 個の $-\text{Si}(\text{R}^3_{2-b})(\text{X}_b)-\text{O}-$ 基における $b$ について、それらは同一であってもよく、異なってもよい。但し、 $a + \sum b \geq 1$ を満足するものとする。)

または一般式(7)：



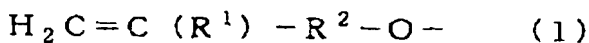
- (式中 $\text{R}^1$ は炭素数10以下の炭化水素基、 $\text{R}^2$ は水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は同一又は異なって炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基または $(\text{R}')$ 、 $\text{SiO}-$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $\text{R}^3$ または $\text{R}^4$ が二個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで $\text{R}'$ は炭素数1から20の一価の炭化水素基であり3個の $\text{R}'$ は同一であってもよく、異なってもよい。 $\text{X}$ は水酸基または加水分解性基を示し、 $\text{X}$ が二個以上存在する時、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $a$ は0、1、2または3を、 $b$ は0、1または2を、 $m$ は0から19の整数をそれぞれ示す。また $m$ 個の $-\text{Si}(\text{R}^3_{2-b})(\text{X}_b)-\text{O}-$ 基における $b$ について、それらは同一

であってもよく、異なってもよい。但し、 $a + \sum b \geq 1$ を満足するものとする。)で示される反応性ケイ素基の、各分子末端に対する導入率が平均して85%以上であることを特徴とする反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーに関する。

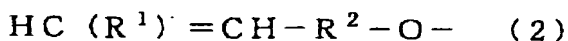
5

#### 発明の詳細な開示

以下に本発明を詳細に説明すると、本発明で用いられる(a)成分である不飽和基を有するポリエーテルオリゴマーとしては、1分子中に一般式(1)：



- 10 (式中 $\text{R}^1$ は炭素数10以下の炭化水素基、 $\text{R}^2$ は水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基)または一般式(2)：



- (式中 $\text{R}^1$ は炭素数10以下の炭化水素基、 $\text{R}^2$ は水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基)で示される不飽和基を側鎖または末端に少なくとも1個含有し、主鎖がポリエーテルからなるポリエーテル系オリゴマーであればよい。 $\text{R}^1$ としては例えば直鎖アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルや分岐アルキル基、例えばイソプロピル、イソブチル、イソペンチル、イソヘキシルやアリール基、例えばフェニル基等を示すことができ、1種類のみであっても、複数の種類の混合物であっても良い。さらに反応性の点からは、 $\text{CH}_3-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2-$ が好ましく、 $\text{CH}_3-$ が特に好ましい。 $\text{R}^2$ は水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基で、例えば

- 25  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_6-$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_8-$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{10}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{12}-$ 、 $-\text{C}_7\text{H}_{14}-$ 、 $-\text{C}_8\text{H}_{16}-$ 、 $-\text{C}_9\text{H}_{18}-$ 、 $-\text{C}_{10}\text{H}_{20}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$ 等の基が例示される。合成が容易である

点で $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ が好ましい。さらに、原料入手の容易さから、 $-\text{CH}_2-$ が特に好ましい。また、このような不飽和基の具体的な構造としては、

5  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))- \text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $\text{HC}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$ などが挙げられ、特に、反応性の点から、

$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $\text{HC}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$ が好ましい。さらに、原料入手、および合成の容易さから

10  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$   
が特に好ましい。

(a) 成分のポリエーテルオリゴマーの分子量には特に制限はないが、GPC  
におけるポリスチレン換算での数平均分子量が1,000から100,000で  
あることが好ましい。数平均分子量が1,000未満では得られる反応性ケイ素  
基含有ポリエーテルオリゴマーの硬化物が脆くなり、100,000を超えると  
15 官能基濃度が低くなりすぎ、硬化速度が低下する、また、ポリマーの粘度が高く  
なりすぎ、取扱いが困難となるため好ましくない。さらに、数平均分子量が1,  
000から50,000であることが、得られる反応性ケイ素基含有ポリエーテ  
ルオリゴマーの粘度の点から特に好ましい。

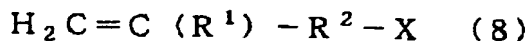
また、(a) 成分のポリエーテルオリゴマーの主鎖構造としては、 $-\text{R}-\text{O}-$   
20 で示される構造を繰り返し単位とする重合体であればよく、このとき、Rは構成  
原子として水素及び/または酸素を含有する炭素数1から20の2価の有機基で  
あればよい。また、繰り返し単位の全てが同一である単独重合体であっても良く、  
2つ以上の種類の繰り返し単位を含む共重合体であっても良い。さらに、主鎖中  
に分岐構造を有していても良い。本発明の(a)成分の製造においては、例えば  
25 以下に示す種々の方法で得ることができる水酸基含有ポリエーテルを用いること  
ができる。

本発明の(a)成分を得るにはアルキレンオキサイド類、具体的には、エチレ  
ンオキサイド、プロピレンオキサイド、 $\alpha$ -ブチレンオキサイド、 $\beta$ -ブチレン  
オキサイド、ヘキセンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、スチレンオキサ

イド、 $\alpha$ -メチルスチレンオキシド、およびアルキルまたはアリルまたはアリー  
 ルグリシジルエーテル類、具体的にはメチルグリシジルエーテル、エチルグリシ  
 ジルエーテル、イソプロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、  
 アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル等の2個から12個の  
 5 炭素原子を有する置換または非置換エポキシを用い、エチレングリコール、プロ  
 ピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、メタリルアル  
 コール、水素化ビスフェノールA、ネオペンチルグリコール、ポリブタジエンジ  
 オール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコ  
 ール、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレントリオール、ポリプロピレン  
 10 テトラオール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールメタン、  
 トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の2価アルコール又は多価ア  
 ルコール及び水酸基を有する各種のオリゴマーを開始剤として種々の触媒の存在  
 下で開環付加重合させることによって得られるポリエーテルを使用することがで  
 きる。この重合の触媒としてはKOH、NaOH等のアルカリ触媒、トリフルオ  
 15 ロボラン-エーテラート等の酸性触媒、アルミノポルフィリン金属錯体やシアン  
 化コバルト亜鉛-グライム錯体触媒等の複合金属シアン化合物錯体触媒等の既に  
 公知のものが用いられる。特に副反応が少ない複合金属シアン化合物錯体触媒の  
 使用が好ましいがそれ以外のものであってもよい。

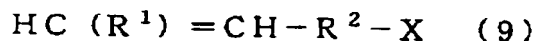
不飽和基を有するポリエーテルオリゴマー(a)の主鎖は主にポリプロピレン  
 20 オキサイドからなることが好ましい。

このような、水酸基末端ポリエーテルオリゴマーに不飽和基を導入して(a)  
 成分を製造する方法としては、公知の方法を用いればよく、たとえば、水酸基末  
 端ポリエーテルオリゴマーに不飽和結合を有する化合物を反応させて、エーテル  
 結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させる方  
 25 法などが挙げられる。例えばエーテル結合により不飽和基を導入する場合は、ポ  
 リエーテルオリゴマーの水酸基末端のメタルオキシ化により-OM(MはNaま  
 たはK)を生成した後、一般式(8)：



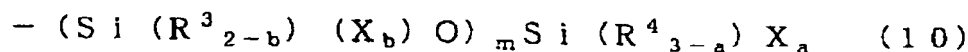
(式中 $\text{R}^1$ は炭素数10以下の炭化水素基、 $\text{R}^2$ は水素、酸素及び窒素からなる群

より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基、Xはハロゲン)または一般式(9) :



(式中 $\text{R}^1$ は炭素数10以下の炭化水素基、 $\text{R}^2$ は水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基を含有する炭素数1から20の2価の有機基、Xはハロゲン)で示される有機ハロゲン化合物と反応させて末端に不飽和基を有するポリエーテルを製造する方法が挙げられる。

本発明でいう反応性ケイ素基は特に限定されるものではないが代表的なものを示すと例えば一般式(10)で表される基が挙げられる。



(式中 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は同一又は異なって炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基または $(\text{R}')$ <sub>3</sub>SiO-で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $\text{R}^3$ または $\text{R}^4$ が二個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで $\text{R}'$ は炭素数1から20の一価の炭化水素基であり3個の $\text{R}'$ は同一であってもよく、異なってもよい。Xは水酸基または加水分解性基を示し、Xが二個以上存在する時、それらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0、1、2または3を、bは0、1または2をそれぞれ示す。またm個の $-(\text{Si}(\text{R}^3_{2-b})(\text{X}_b)\text{O})$ -基におけるbについて、それらは同一であってもよく、異なってもよい。mは0から19の整数を示す。但し、 $a + \sum b \geq 1$ を満足するものとする。)

上記Xのうちの加水分解性基は特に限定されず、従来公知の加水分解性基であれば良い。具体的には例えば水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの内では、加水分解性が穏やかで取扱やすいという点でメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等のアルコキシ基が好ましい。

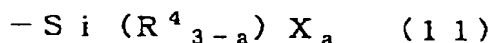
この水酸基や加水分解性基は1個のケイ素原子に1~3個結合することができ、



( $a + \Sigma b$ ) は 1 から 5 であるのが好ましい。水酸基や加水分解性基が反応性ケイ素基中に 2 個以上存在する場合には、それらは同一であっても良く、異なっているてもよい。

反応性ケイ素基中のケイ素原子の数は 1 個でもよく 2 個以上でもよいが、シロキサン結合等によりケイ素原子の連結された反応性ケイ素基の場合には 20 個程度でもよい。

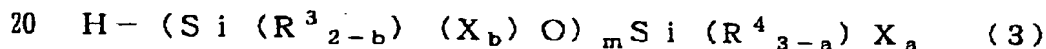
なお下記一般式 (11) で表される反応性ケイ素基が入手が容易であるため好ましい。



(式中  $\text{R}^4$ 、 $\text{X}$ 、 $a$  は前記と同じ。)

また上記一般式 (10) における  $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  の具体例としては、例えばメチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基、 $\text{R}'$  がメチル基やフェニル基等である  $(\text{R}')_3\text{SiO}-$  で示されるトリオルガノシロキシ基などが挙げられる。 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}'$  としてはメチル基が特に好ましい。

本発明における (b) 成分である反応性ケイ素基含有化合物は、上記水酸基や加水分解性基と結合したケイ素基を分子内に 1 個以上有し、かつ 1 個以上の  $\text{Si}-\text{H}$  基を分子内に有している化合物であればよい。代表的なものを示すと、例えば下記一般式 (3) で表される化合物が挙げられる。



(式中  $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{X}$ 、 $a$ 、 $b$  及び  $m$  は、上記一般式 (10) で記載した基と同様のものである。)

具体的には、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、フェニルジクロロシラン、トリメチルシロキシメチルクロロシラン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1-プロモジシロキサンの如きハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、トリメチルシロキシメチルメトキシシラン、トリメチルシロキシジエトキシシランの如きアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシラン、トリアセトキシシラン、

トリメチルシロキシメチルアセトキシシラン、トリメチルシロキシジアセトキシシランの如きアシロキシシラン類；ビス（ジメチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（シクロヘキシルケトキシメート）メチルシラン、ビス（ジエチルケトキシメート）トリメチルシロキシシラン、ビス（メチルエチルケトキシメート）メチルシラン、トリス（アセトキシメート）シランの如きケトキシメートシラン類；メチルイソプロベニルオキシシランの如きアルケニルオキシシラン類などが挙げられる。これらの内、特にアルコキシシラン類が好ましく、アルコキシ基の中でもメトキシ基が特に好ましい。

更に本発明においては、得られる末端シリル基中の加水分解性基Xを他の加水分解性基Yに変換することができる。特にX基がハロゲンである場合には水分による硬化に際し刺激臭の強いハロゲン化水素を発生させるので他の加水分解性基に変換することが好ましい。変換しうる加水分解性官能基としてはアルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基およびメルカプト基などが挙げられる。ハロゲン官能基をこれら加水分解性官能基に変換する方法としては種々の方法が挙げられる。例えばアルコキシ基に変換する方法としては、①メタノール、エタノール、2-メトキシエタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノールおよびフェノールなどの如きアルコール類およびフェノール類、②アルコール類およびフェノール類のナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルコキシド類、③オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチルなどの如きオルトギ酸エステル類、④エチレンオキシド、プロピレンオキシド、アリルグリシジルエーテルなどの如きエポキシ化合物類などをハロゲン官能基と反応させる方法が具体例に挙げられる。特に①と③を組み合わせたアルコール類およびフェノール類とオルトギ酸エステル類とからなる反応系、①と④を組み合わせたアルコール類およびフェノール類とエポキシ化合物類とからなる反応系を使用すれば容易に反応を行うことができ好ましい結果が得られる。同様にアシルオキシ基に変換する方法として、①酢酸およびプロピレン酸の如きカルボン酸類、②無水酢酸のような酸無水物、③カルボン酸類のナトリウム塩、カリウム塩及びリチウム塩；等をハロゲン官能基と反応させる方法が具体的に挙げられる。同様にアミノオキシ基に変換する方法として、①N, N-ジメチルヒドロキシルアミン、

- N, N-ジエチルヒドロキシルアミン、N, N-メチルフェニルヒドロキシルアミン及びN-ヒドロキシルピロリジンのようなヒドロキシルアミン類、②ヒドロキシルアミン類のナトリウム塩、カリウム塩及びリチウム塩；等をハロゲン官能基と反応させる方法が具体的に挙げられる。同様にアミド基に変換する方法として、①N, N-ジメチルアミン、N, N-ジエチルアミン、N-メチルフェニルアミン及びピロリジンの如き1級および2級アミン類、②1級及び2級アミン類のナトリウム塩、カリウム塩及びリチウム塩；等をハロゲン官能基と反応させる方法が具体的に挙げられる。同様に酸アミドに変換する方法として、①アセトアミド、ホルムアミド及びプロピオンアミドの如き窒素原子上に少なくとも1個の水素原子を有する酸アミド類、②該酸アミド類のナトリウム塩、カリウム塩及びリチウム塩；等をハロゲン官能基と反応させる方法が具体的に挙げられる。アセトキシム、メチルエチルケトキシムの如きケトキシム類；N-オクチルメルカプタン、n-ブチルメルカプタンの如きメルカプタン類とオルトギ酸エステル類又はエポキシ化合物類とを組み合わせた反応系を使用すれば、それぞれケトキシメート基およびメルカプト基に一部変換させることができ、他の部分はオルトギ酸エステル又はエポキシ化合物から誘導されるアルコキシ基に変換させることができる。上述した如くハロゲン官能基の場合だけ、他の加水分解性官能基に変換するのではなく、種々の加水分解性官能基を別の加水分解性官能基に変換し使用することも可能である。
- 20 本発明において(c)成分であるVIII族遷移金属触媒としては、白金、ロジウム、コバルト、パラジウム及びニッケル等のVIII族遷移金属元素から選ばれた金属錯体触媒等が有効に使用される。例えば、 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体、Ptメタル、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 $Rh/Al_2O_3$ 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 等のような化合物が使用できるが、ヒドロシリル化の反応性の点から、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体のいずれかであることが特に好ましい。ここでいう白金-ビニルシロキサン錯体とは、白金原子に対し、配位子として分子内にビニル基を有する、シロキサン、ポリシロキサン、環状シロキサンが配位している

化合物の総称であり、上記配位子の具体例としては、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン等が挙げられる。白金-オレフィン錯体のオレフィン配位子の具体例は1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエン、1, 11-ドデカジエン、1, 5-シクロオクタジエン等が挙げられる。上記配位子の中でも1, 9-デカジエンが特に好ましい。これらは、2種以上を併用することもできる。

なお、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体については特公平8-9006号に開示されている。ヒドロシリル化反応は、通常10から150℃、好ましくは20～120℃、さらに好ましくは40～100℃の範囲とするのが好適であり、反応温度の調節、反応系の粘度の調整などの必要に応じて、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの溶剤を用いることができる。

本発明の製造方法により、上記反応性ケイ素基をポリエーテルオリゴマーの側鎖及び/または分子鎖末端に有するポリエーテルオリゴマーを得ることが出来る。

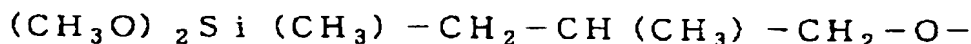
反応性ケイ素基はポリエーテル分子鎖の末端に存在してもよく、内部に側鎖として存在してもよいが、反応性ケイ素基が分子鎖の末端に存在すると最終的に形成される硬化物に含まれるポリエーテル成分の有効網目鎖量が多くなるため、高強度、高伸びで低弾性率を示すゴム状硬化物が得られやすくなる。一方、反応性ケイ素基が側鎖として存在すると、最終的に形成される硬化物に含まれるポリエーテル成分の有効網目鎖量が小さくなるため、高弾性率で低伸びを示すゴム状硬化物が得られやすくなる。

本発明の製造方法により、ヒドロシリル化反応時における不飽和基の内部転位が抑制され、反応性ケイ素基導入率の高いポリエーテルオリゴマーが得られ、このポリエーテルオリゴマーを硬化させることにより、弾性率の高い硬化物を得ることができる。

本発明の好ましい反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーは、反応性ケイ素基が分子鎖末端にのみ存在し、各分子鎖末端に対する反応性ケイ素基の導入率が平均して85%以上のものである。

特に好ましいものは、末端が次式で表される反応性ケイ素基含有ポリエーテル

オリゴマーである。



本発明の反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーにおいて、反応性ケイ素基はポリエーテルオリゴマーの各分子鎖末端に対し、平均して少なくとも0.1個存在するのがよく、硬化性の点からは好ましくは0.5から5個存在するのがよい。さらに好ましくは、0.8から2個存在するのがよい。良好なゴム弾性挙動を示す硬化物が得られる点からは、0.9から1個存在するのが特によい。重合体1分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が1個未満になると硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性挙動を発現しにくくなる。

- 10 シリル化率の測定方法は種々の方法が考えられるが、現在のところNMRによる測定方法によって正確な値を得ることができる。NMRにより反応性ケイ素基の導入された末端と導入されていない末端の比率を算出することでシリル基導入率を求めることができる。

- 15 このようにして合成された反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーは硬化触媒の存在下で、大気中の水分により常温で硬化し、金属、ガラスなどに密着性の良い塗膜を与え、建造物、航空機、自動車等の被膜組成物、密封組成物、塗料組成物、接着剤組成物として有用である。硬化触媒としては、従来公知のシラノール縮合触媒を使用することができる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

- 20 本発明の反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーは、必要に応じ種々の可塑剤、充填剤やアミノシラン等の接着性付与剤、脱水剤などを添加することができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

- 25 本発明をより一層明らかにするために、以下具体的な実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例 1

リフラックスコンデンサーを取り付けた50ml三つロナスフラスコに末端が

メタリル基である分子量2000のポリプロピレンオキシド2g、ヘキサン1gを加えて90℃で共沸脱水を行った。ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換し、これに対して白金ビニル触媒12 $\mu$ l（白金換算で0.3重量%のトルエン溶液）を加え、マグネティックスターラーで攪拌しながら、DMS（ジメトキシメチルシラン）0.34gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を90℃で12時間反応させた後、未反応のDMSを減圧下留去した。得られた反応物の<sup>1</sup>H-NMR分析を実施したところ、末端に導入されたジメトキシメチルシリル基と副反応（アルケニル基の異性化反応）により生じたイソプロベニル基の比率は99：1であり、ジメトキシメチルシリル基導入率は90%であった。

10

#### 実施例2

リフラックスコンデンサーを取り付けた100ml三つ口ナスフラスコに末端が2-メチル-2-プロベニル基である分子量2000のポリプロピレンオキシド1g、ヘキサン0.5gを加えて90℃で共沸脱水を行った。ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換し、これに対して白金-1,9-デカジエン錯体触媒12 $\mu$ l（白金換算で0.3重量%のトルエン溶液）を加え、マグネティックスターラーで攪拌しながら、DMS（ジメトキシメチルシラン）0.17gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を90℃で4時間反応させた後、未反応のDMSを減圧下留去した。得られた反応物の<sup>1</sup>H-NMR分析を実施したところ、末端に導入されたジメトキシメチルシリル基と副反応により生じたイソプロベニル基の比率は98：2であり、ジメトキシメチルシリル基導入率は95%であった。

15  
20

#### 実施例3

ジプロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキサイドの重合を行い、分子量2000のポリプロピレンオキシドを得た。続いてこの水酸基末端ポリエーテルオリゴマーの水酸基に対して1.2倍当量のNaOMeのメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、3-クロロ-2-メチル-1-プロペンを追加して末端の水酸基をメタリル基に変換した。次に実施例1に記載の方法によって末端のメタリル基をジメトキ

25

シメチルシリル基に変換したオリゴマーを得た。得られた反応物の<sup>1</sup>H-NMR分析を実施したところ、末端に導入されたジメトキシシメチルシリル基と副反応により生じたイソプロベニル基の比率は99:1であり、ジメトキシシメチルシリル基導入率は97%であった。

5

#### 実施例 4

ポリプロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライン  
ム錯体触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、水酸基価0.19mmol  
/g、よう素価0.25g/100g、粘度7Pa·sの水酸基末端ポリエー  
10 ルオリゴマーを得た。続いてこの水酸基末端ポリエーテルオリゴマーの水酸基に  
対して1.2倍当量のNaOMeのメタノール溶液を添加してメタノールを留去  
し、さらに3-クロロ-2-メチル-1-プロペンを添加して末端の水酸基をメ  
タリル基に変換した。次に得られたオリゴマー100gに対しヘキサン10gを  
加えて90℃で共沸脱水を行った。ヘキサンを減圧下留去後、窒素置換し、これ  
15 に対し白金ビニル触媒（白金換算で3重量%のトルエン溶液）200ppmを加  
え、マグネティックスターラーで攪拌しながら、DMS 5gをゆっくりと滴下し  
た。その混合溶液を90℃で15時間反応させた後、未反応のDMSを減圧下留  
去した。得られた反応物の<sup>1</sup>H-NMR分析を実施したところ、末端に導入され  
たジメトキシシメチルシリル基と副反応により生じたイソプロベニル基の比率は9  
20 8:2であり、ジメトキシシメチルシリル基導入率は97%であった。得られた化  
合物100部に対しジブチルスズジラウレート3部を添加、良く混合し硬化養生  
後50%伸びモジュラス（M50）を測定した。M50は0.5MPaであった。

#### 比較例 1

25 リフラックスコンデンサーを取り付けた100ml三つ口ナスフラスコに末端  
がアリル基である分子量2000のポリプロピレンオキシド10g、ヘキサン2  
gを加えて90℃で共沸脱水を行った。ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換  
し、これに対して塩化白金酸触媒12μl（5%イソプロパノール溶液）を加え、  
マグネティックスターラーで攪拌しながら、DMS（ジメトキシシメチルシラン）

1. 25 gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を90℃で2時間反応させた後、未反応のDMSを減圧下留去した。得られた反応物の<sup>1</sup>H-NMR分析を実施したところ、末端に導入されたジメトキシメチルシリル基と副反応により生じたプロペニル基の比率は82 : 18であり、ジメトキシメチルシリル基導入率は82 %であった。

#### 比較例 2

リフラックスコンデンサーを取り付けた100 ml三つ口ナスフラスコに末端がアリル基である分子量2000のポリプロピレンオキシド10 g、ヘキサン2 gを加えて90℃で共沸脱水を行った。ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換し、これに対して白金ビニル触媒12 μl（白金換算で3重量%のキシレン溶液）を加え、マグネティックスターラーで攪拌しながら、DMS（ジメトキシメチルシラン）1.32 gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を90℃で2時間反応させた後、未反応のDMSを減圧下留去した。得られた反応物の<sup>1</sup>H-NMR分析を実施したところ、末端に導入されたジメトキシメチルシリル基と副反応により生じたプロペニル基の比率は83 : 17であり、ジメトキシメチルシリル基導入率は83 %であった。

#### 比較例 3

リフラックスコンデンサーを取り付けた100 ml三つ口ナスフラスコに末端がアリル基である分子量2000のポリプロピレンオキシド10 g、ヘキサン2 gを加えて90℃で共沸脱水を行った。ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換し、これに対して白金-1, 9-デカジエン錯体触媒36 μl（白金換算で0.3重量%のトルエン溶液）を加え、マグネティックスターラーで攪拌しながら、DMS（ジメトキシメチルシラン）1.17 gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を90℃で2時間反応させた後、未反応のDMSを減圧下留去した。得られた反応物の<sup>1</sup>H-NMR分析を実施したところ、末端に導入されたジメトキシメチルシリル基と副反応により生じたプロペニル基の比率は83 : 17であり、ジメトキシメチルシリル基導入率は83 %であった。



## 比較例 4

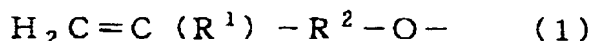
プロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキサイドの重合を行い、水酸基価 0.19 mmol/g、  
5 よう素価 0.25 g/100 g、粘度 7 Pa·s の水酸基末端ポリエーテルオリゴマーを得た。続いてこの水酸基末端ポリエーテルオリゴマーの水酸基に対して 1.2 倍当量の NaOMe のメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、さらに塩化アリルを添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。次に得られたオリゴマー 100 g に対しヘキサン 10 g を加えて 90℃ で共沸脱水を行った。ヘ  
10 キサンを減圧下留去した後、窒素置換し、これに対し塩化白金酸触媒 200 ppm (5% イソプロパノール溶液) を加え、マグネティックスターラーで攪拌しながら、DMS (ジメトキシメチルシラン) 5 g をゆっくりと滴下した。その混合溶液を 90℃ で 15 時間反応させた後、未反応の DMS を減圧下留去した。得られた反応物の <sup>1</sup>H-NMR 分析を実施したところ、末端に導入されたジメトキシ  
15 メチルシリル基と副反応により生じたプロペニル基の比率は 82 : 18 であり、ジメトキシメチルシリル基導入率は 82% であった。得られた化合物 100 部に対しジブチルスズジラウレート 3 部を添加、良く混合し硬化養生後 50% 伸びモジュラス (M50) を測定した。M50 は 0.25 MPa であった。

## 20 産業上の利用可能性

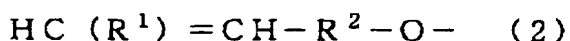
ヒドロシリル化反応時における不飽和基の内部転位が抑制され、反応性ケイ素基導入率の高いポリエーテルオリゴマーを得た。さらにこのポリエーテルオリゴマーを硬化させることにより、弾性率の高い硬化物を得ることができた。

## 請求の範囲

1. (a) 1分子中に一般式(1) :

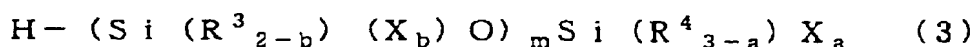


- 5 (式中 $\text{R}^1$ は炭素数10以下の炭化水素基、 $\text{R}^2$ は水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基)または一般式(2) :



- (式中 $\text{R}^1$ は炭素数10以下の炭化水素基、 $\text{R}^2$ は水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基)で示される不飽和基を側鎖または末端に少なくとも1個含有し、主鎖がポリエーテルからなるポリエーテルオリゴマーと、(b)反応性ケイ素基含有化合物とを、(c)VIII族遷移金属触媒の存在下で反応させて、前記ポリエーテルオリゴマー(a)に反応性ケイ素基を導入することを特徴とする、反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーの製造方法。
- 15

2. 反応性ケイ素基含有化合物(b)が一般式(3) :



- (式中 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は同一又は異なって炭素数1から20のアルキル基、炭素数20 6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基または $(\text{R}')$ <sub>3</sub>SiO-で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $\text{R}^3$ または $\text{R}^4$ が二個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで $\text{R}'$ は炭素数1から20の一価の炭化水素基であり3個の $\text{R}'$ は同一であってもよく、異なってもよい。Xは水酸基または加水分解性基を示し、Xが二個以上存在する時、それらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0、1、2または3を、bは0、1または2をそれぞれ示す。またm個の $-\text{Si}(\text{R}^3_{2-b})(\text{X}_b)-\text{O}-$ 基におけるbについて、それらは同一であってもよく、異なってもよい。mは0から19の整数を示す。但し、 $a+\sum b \geq 1$ を満足するものとする。)で表わされる化合物であることを特徴とする請求項1記載の反応性ケイ
- 25

素基含有ポリエーテルオリゴマーの製造方法。

3. V I I I 族遷移金属触媒 (c) が、白金-ビニルシロキサン錯体及び白金-オレフィン錯体からなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1、2記載の反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーの製造方法。

4. 不飽和基を有するポリエーテルオリゴマー (a) が、複合金属シアン化合物錯体触媒の存在下にアルキレンオキサイドを開環付加重合して得られるポリエーテルオリゴマーから誘導される、請求項1～3記載の反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーの製造方法。

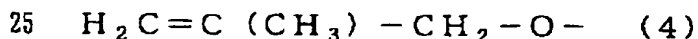
5. 不飽和基を有するポリエーテルオリゴマー (a) が、アルキレンオキサイドの開環付加重合体の誘導物である、請求項1～3記載の反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーの製造方法。

15

6. 不飽和基を有するポリエーテルオリゴマー (a) の主鎖が主にポリプロピレンオキサイドからなることを特徴とする請求項1から5記載の反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーの製造方法。

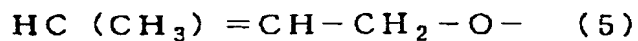
7. 一般式 (1) および (2) において、 $R^1$  が  $CH_3-$ 、 $CH_3CH_2-$  のいずれかであることを特徴とする請求項1から6記載の反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーの製造方法。

8. 一般式 (1) で表される不飽和基が一般式 (4) :



で表されることを特徴とする請求項1から7記載の反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーの製造方法。

9. 一般式 (2) で表される不飽和基が一般式 (5) :

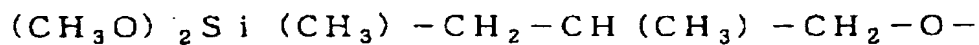


で表されることを特徴とする請求項 1 から 7 記載の反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーの製造方法。

5 10. 請求項 1 から 9 記載の製造方法により得られる反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー。

11. 反応性ケイ素基が分子鎖末端にのみ存在し、各分子鎖末端に対する反応性ケイ素基の導入率が平均して 85% 以上であることを特徴とする、請求項 10  
10 記載の反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー。

12. 末端が次式で表される反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマー。

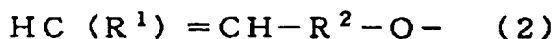


## (57)要約

(a) 1分子中に一般式(1) :



(式中 $\text{R}^1$ は炭素数10以下の炭化水素基、 $\text{R}^2$ は水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基)または一般式(2) :



(式中 $\text{R}^1$ は炭素数10以下の炭化水素基、 $\text{R}^2$ は水素、酸素及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基)で示される不飽和基を側鎖または末端に少なくとも1個含有し、主鎖がポリエーテルからなるポリエーテルオリゴマーと、(b)反応性ケイ素基含有化合物とを、(c)VII族遷移金属触媒の存在下で反応させて、前記ポリエーテルオリゴマー(a)に反応性ケイ素基を導入することを特徴とする、反応性ケイ素基含有ポリエーテルオリゴマーの製造方法。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LJ リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	CA ガボン	LS レソト	SL シエラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャド
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルキナ・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサウ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	ML モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MN モリタニア	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	MX メキシコ	VN ヴェトナム
CH スイス	IN インド	NE ニジェール	YU ニューユーラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NO ノルウェー	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	NZ ニュー・ジージーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PL ポーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
CZ チェコ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DE ドイツ	KR 韓国	RU ロシア	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SD スーダン	
EE エストニア	LC セントルシア	SE スウェーデン	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04441

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>6</sup> C08G65/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>6</sup> C08G65/00-65/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPIL (DIALOG)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 52-37997, A (Japan Atomic Energy Research Institute), 24 March, 1977 (24. 03. 77), Claims ; page 4, upper left column, line 12 to upper right column, line 7, lower left column, lines 6 to 10 (Family: none)	1, 5, 7, 10
X	JP, 8-59961, A (Asahi Glass Co.,Ltd.), 5 March, 1996 (05. 03. 96), Claims ; Par. Nos. [0017], [0030] to [0032] ; Page 33, line 6 ; Par. Nos. [0037], [0038] (Family: none)	1, 2, 5, 7, 10
X	JP, 7-238144, A (Asahi Glass Co.,Ltd.), 12 September, 1995 (12. 09. 95), Claims ; Par. Nos. [0017], [0033] to [0036] (Family: none)	1, 2, 5, 7, 10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 January, 1999 (14. 01. 99)Date of mailing of the international search report  
26 January, 1999 (26. 01. 99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04441

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-202183, A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 10 August 1993 (10. 08. 93), Claims ; Par. Nos. [0030] to [0032] (Family: none)	1-12
A	JP, 2-25439, A (Tokuyama Soda Co., Ltd.), 26 January, 1990 (26. 01. 90), Claims ; page 5, Table 1 (Family: none)	1-12
A	JP, 1-170658, A (Kaneka Corp.), 5 July, 1989 (05. 07. 89), Claims ; page 13, lower left column, line 14 to lower right column, line 19 (Family: none)	1-12
A	JP, 1-163255, A (Kaneka Corp.), 27 June, 1989 (27. 06. 89), Claims ; page 10, lower left column, line 18 to lower right column, line 5 (Family: none)	1-12
A	JP, 1-198673, A (Kaneka Corp.), 10 August, 1989 (10. 08. 89), Claims ; page 11, upper left column, lines 11 to 18 & EP, 312967, A1 & US, 5120379, A	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl <sup>6</sup> C 08 G 65/32		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl <sup>6</sup> C 08 G 65/00-65/48		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPIL (DIALOG)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 52-37997, A (日本原子力研究所) 24. 3月. 1977 (24. 03. 77), 特許請求の範囲, 公報第4頁 左上欄第12行-右上欄第1行、同左下欄第6-10行 (ファミリー無し)	1, 5, 7, 10
X	J P, 8-59961, A (旭硝子株式会社) 5. 3月. 1996 (05. 03. 96), 特許請求の範囲, 第17段落, 第30-32段落, 第33段落第6行, 第37-38段落 (ファミリー無し)	1, 2, 5, 7, 10
X	J P, 7-238144, A (旭硝子株式会社) 12. 9月. 1995 (12. 09. 95), 特許請求の範囲, 第17段落, 第	1, 2, 5, 7, 10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「I」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	14. 01. 99	国際調査報告の発送日
26.01.99		
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4 J. 9457
日本国特許庁 (ISA/J P)	寺坂 真貴子	
郵便番号100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3459
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	33-36段落 (ファミリー無し) JP, 5-202183, A (横浜ゴム株式会社) 10. 8 月. 1993 (10. 08. 93), 特許請求の範囲, 第30-3 2段落 (ファミリー無し)	1-12
A	JP, 2- 25439, A (徳山曹達株式会社) 26. 1 月. 1990 (26. 01. 90), 特許請求の範囲, 公報第5頁 第1表 (ファミリー無し)	1-12
A	JP, 1-170658, A (鐘淵化学工業株式会社) 5. 7 月. 1989 (05. 07. 89), 特許請求の範囲, 公報第13 頁左下欄第14行-同右下欄第19行 (ファミリー無し)	1-12
A	JP, 1-163255, A (鐘淵化学工業株式会社) 27. 6月. 1989 (27. 06. 89), 特許請求の範囲, 公報第1 0頁左下欄第18行-同右下欄第5行 (ファミリー無し)	1-12
A	JP, 1-198673, A (鐘淵化学工業株式会社) 10. 8月. 1989 (10. 08. 89), 特許請求の範囲, 公報第1 1頁左上欄第11-18行 & EP, 312967, A1 & US, 5120379, A	1-12